

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masayasu OGUSHI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ENDOTRACHEAL TUBE



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

*L. Park
4-21-02
#5/Priority*

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-364424	November 30, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. ObIon

Norman F. ObIon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

jc781 U.S. PTO
09/995599
11/29/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-364424

出 願 人

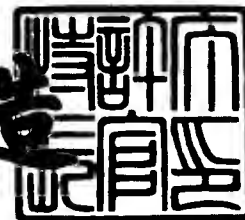
Applicant(s):

株式会社クラレ

2001年 9月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3088252

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00657GP00

【提出日】 平成12年11月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A61M 16/04

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 大串 眞康

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 福田 始弘

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 善当 利行

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区梅田1 - 1 2 - 3 9 株式会社クラレ内

 【氏名】 桐田 泰三

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 中島 俊秀

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 藤枝 幸弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

 【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 気管内チューブ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系エラストマーおよびポリプロピレン樹脂からなる樹脂組成物を押出成形して得られるチューブであって、25℃における押出方向の貯蔵弾性率(MD)が $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ であり、かつ押出方向の貯蔵弾性率(MD)と円周方向の貯蔵弾性率(TD)との比(MD/TD)が1.3以下であるチューブからなる気管内チューブ。

【請求項2】 [I] スチレン系エラストマーおよびポリプロピレン樹脂からなる樹脂組成物を押出成形して得られるチューブであって、25℃における押出方向の貯蔵弾性率(MD)が $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ であり、かつ押出方向の貯蔵弾性率(MD)と円周方向の貯蔵弾性率(TD)との比(MD/TD)が1.3以下であるチューブ；並びに

[II] スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン樹脂からなり、25℃における貯蔵弾性率が $5.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 以下であり、かつ230℃におけるメルトテンション（溶融張力）が1g以上である樹脂組成物をブロー成形して得られるカフ；

からなる気管内チューブ。

【請求項3】 スチレン系エラストマーが、スチレン系重合体ブロック(A)と水添共役ジエン系重合体ブロック(B)とからなるブロック共重合体であることを特徴とする請求項1または2記載の気管内チューブ。

【請求項4】 水添共役ジエン系重合体ブロック(B)が、水添ポリイソプレンブロック(B1)、水添イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(B2)および水添ポリブタジエンブロック(B3)からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックであることを特徴とする請求項3記載の気管内チューブ。

【請求項5】 水添共役ジエン系重合体ブロック(B)が、1,2-結合と3,4-結合の含有量が10～75モル%であるポリイソブレンからなり、かつポリイソブレンの炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加された水添ポリイソプレンブロックであることを特徴とする請求項3記載の気管内チューブ。

【請求項 6】 水添共役ジエン系重合体ブロック (B) が、イソプレンとブタジエンを重量比 5 / 9 5 ~ 9 5 / 5 の割合で共重合して得られるイソプレン / ブタジエン共重合体からなり、1, 2 - 結合と 3, 4 - 結合の含有量が 2 0 ~ 8 5 モル % であり、かつイソプレン / ブタジエン共重合体の炭素 - 炭素二重結合の 7 0 % 以上が水素添加された水添イソプレン / ブタジエン共重合体ブロックであることを特徴とする請求項 3 記載の気管内チューブ。

【請求項 7】 水添共役ジエン系重合体ブロック (B) が、1, 2 - 結合の含有量が 4 5 モル % 以上であるポリブタジエンからなり、かつポリブタジエンの炭素 - 炭素二重結合の 7 0 % 以上が水素添加された水添ポリブタジエンブロックであることを特徴とする請求項 3 記載の気管内チューブ。

【請求項 8】 スチレン系エラストマーにおけるスチレン系単量体単位の含有量が 1 0 ~ 4 0 重量 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の気管内チューブ。

【請求項 9】 チューブを構成する樹脂組成物が、さらに脂肪酸アミド系または脂肪酸モノグリセリド系の滑剤を 0. 0 5 ~ 0. 5 重量 % 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の気管内チューブ。

【請求項 1 0】 カフを構成する樹脂組成物が、さらに無機フィラーまたは有機架橋粒子を 5 ~ 2 0 重量 % 含有することを特徴とする請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の気管内チューブ。

【請求項 1 1】 無機フィラーまたは有機架橋粒子が、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、アクリル架橋ビーズ、ウレタン架橋ビーズおよびスチレン架橋ビーズからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 0 記載の気管内チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、軟質塩化ビニルを使用しない気管内チューブに関する。本発明の気管内チューブは、耐キック性、撓動性および膠着防止性に優れる。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

気管内チューブは、手術時の麻酔処置の際に用いられる医療用具であり、これらの多くには、適度な柔軟性、機械的強度、透明性、コストの観点から軟質塩化ビニル樹脂が使用されている。しかしながら、軟質塩化ビニル樹脂は、焼却時に有害物質であるダイオキシンを発生し、また使用されている可塑剤（DOP：ジオクチルフタレート）が環境ホルモンとして指定されるなど医療用具として決して好ましいものではなかった。

【0003】

また、軟質塩化ビニル樹脂を使用しない気管内チューブとしてシリコーン製のものが存在するが、シリコーンは材料自体が高価であり、かつ架橋プロセスを含む熱硬化性樹脂であるため非常に高価な医療用具となる。

【0004】

これらの問題を鑑みて、熱可塑性樹脂を用いた医療用具の素材としてスチレン系エラストマーとポリプロピレン樹脂の樹脂組成物が提案されている（特平開10-67894号）。この樹脂組成物は、柔軟性、透明性に優れ、オートクレーブ滅菌に耐える耐熱性、生体適合性などを有するが、気管内チューブとして使用するには改善すべき点が幾つかある。例えば、メインチューブには、気管に挿入し湾曲した際にもチューブが潰れない耐キック性、気管内部に溜まる汚物を除去するサクションカテーテルをスムーズに挿入するために必要となる摺動性が要求される。メインチューブの耐キック性を高めるために、鋼線を螺旋状の配備したチューブが提案されているが、これらのチューブは製造工程が複雑であり、また高価であり、さらに廃棄の際には、焼却炉に金属が混在するという問題がある。また、螺旋状鋼線を使用しない非塩ビチューブとして、多層チューブが提案されている（特開平9-75443号公報、特開平11-151293号公報）が、これらは2層以上の共押出を前提としたチューブであり、製造工程が複雑になるという問題がある。また、上記した特開平10-67894号公報に記載された技術では、カフを製造する上で必要なブロー成形が困難であったり、気管内チューブとして組み立てられた際、カフを均一に膨張させるために必要な膠着防止性などを十分に満足するものではなかった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかして、本発明の目的は、耐キンク性、摺動性および膠着防止性に優れる気管内チューブを提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意検討した結果、スチレン系エラストマーおよびポリプロピレン樹脂からなり、特定の貯蔵弾性率特性を有する樹脂組成物を押出成形することにより、耐キンク性および摺動性に優れる気管内チューブが得られることを見出し、さらに、スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン樹脂からなり、特定の貯蔵弾性率およびメルトテンション（溶融張力）を有する樹脂組成物をブロー成形することにより、膠着性の少ないカフが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、スチレン系エラストマーおよびポリプロピレン樹脂からなる樹脂組成物を押出成形して得られるチューブであって、 25°C における押出方向の貯蔵弾性率（MD）が $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ であり、かつ押出方向の貯蔵弾性率（MD）と円周方向の貯蔵弾性率（TD）との比（MD/TD）が1.3以下であるチューブからなる気管内チューブである。

また、本発明は〔I〕上記のチューブと〔II〕スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン樹脂からなり、 25°C における貯蔵弾性率が $5.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 以下であり、かつ 230°C におけるメルトテンション（溶融張力）が1g以上である樹脂組成物をブロー成形して得られるカフからなる気管内チューブである。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について説明する。

本発明の気管内チューブのメインチューブを構成する樹脂組成物は、スチレン系エラストマーおよびポリプロピレン樹脂からなる。ポリプロピレン樹脂として

は、公知のものを使用することができ、ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレンのいずれであってもよい。また、ポリプロピレン樹脂は単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。ポリプロピレン樹脂の溶融粘度としては、ASTMD-1238に従って230℃、荷重2160gにおいて測定したときのメルトフローレート(MFR)が0.1~500の範囲内にあるのが好ましく、2~200の範囲内にあるのがより好ましい。

【0009】

また、上記のスチレン系エラストマーは、スチレン系重合体ブロック(A)と水添共役ジエン系重合体ブロック(B)とからなるブロック共重合体であるのが好ましい。スチレン系重合体ブロック(A)は、スチレン系単量体単位から構成されており、かかるスチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられ、これらの中でもスチレンが好ましい。

【0010】

上記のブロック共重合体におけるスチレン系単量体単位の含有量は、10~40重量%の範囲内であるのが好ましい。スチレン系単量体単位の含有量が10重量%未満の場合には、ブロック共重合体の機械的強度が低下し、40重量%を越えると、該ブロック共重合体の溶融粘度が高くなって、ポリプロピレン樹脂と均一に混合することが困難となり、成形加工上の制約を受けることがある。

【0011】

スチレン系重合体ブロック(A)の数平均分子量は特に制限されないが、2,500~20,000の範囲内であるのが好ましい。

【0012】

上記の水添共役ジエン系重合体ブロック(B)としては、水添ポリイソブレンブロック(B1)、水添イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(B2)および水添ポリブタジエンブロック(B3)からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックが好ましい。

【0013】

水添ポリイソプレンブロック (B 1) としては、1, 2-結合と3, 4-結合の含有量 (ビニル結合含有量) が10~75モル%であるポリイソプレンからなり、かつポリイソプレンの炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加された水添ポリイソプレンブロックが好ましい。水添ポリイソプレンブロック (B 1) におけるビニル結合含有量が10モル%未満の場合には、樹脂組成物から得られる成形物の透明性が十分ではなく、75モル%を越える場合には、水添ポリイソプレンブロック (B 1) のガラス転移温度 (T_g) が高くなり過ぎて、樹脂組成物から得られる成形物の柔軟性が損なわれる傾向がある。また、ポリイソプレンの炭素-炭素二重結合の水素添加率が70%未満の場合、ブロック共重合体とポリプロピレン樹脂との相溶性が低下し、樹脂組成物から得られる成形物の透明性が損なわれる傾向がある。

【0014】

水添ポリイソプレンブロック (B 1) の数平均分子量は特に制限されないが、10,000~200,000の範囲内であるのが好ましい。

【0015】

水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロック (B 2) としては、イソプレンとブタジエンを重量比5/95~95/5の割合で共重合して得られるイソプレン/ブタジエン共重合体からなり、1, 2-結合と3, 4-結合の含有量 (ビニル結合含有量) が20~85モル%であり、かつイソプレン/ブタジエン共重合体の炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加された水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロックが好ましい。上記のイソプレン/ブタジエン共重合体において、イソプレンの割合が95重量%を越えると、水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロック (B 2) はビニル結合含有量が75モル%以上となった場合にそのガラス転移温度 (T_g) が高くなりすぎ、樹脂組成物から得られる成形物の柔軟性が損なわれ、イソプレンの含有量が5重量%未満の場合、水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロック (B 2) のビニル結合含有量が30モル%未満となったときに樹脂組成物から得られる成形物の透明性が低下する傾向がある。

【0016】

また、水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロック (B 2) におけるビニル

結合含有量が20モル%未満の場合には、樹脂組成物から得られる成形物の透明性が十分ではなく、85モル%を越える場合には、水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロック(B2)のガラス転移温度(T_g)が高くなり過ぎ、樹脂組成物から得られる成形物の柔軟性が損なわれることがある。イソプレン/ブタジエン共重合体の炭素-炭素二重結合の水素添加率が70%未満の場合、ブロック共重合体は、ポリプロピレン樹脂との相溶性が劣り、樹脂組成物から得られる成形物の透明性が低下する傾向がある。

【0017】

水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロック(B2)におけるイソプレンとブタジエンの重合形態は特に制限されず、ランダム、ブロック、テーパーなどいずれの形態であってもよい。また、水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロック(B2)の数平均分子量は特に制限されないが、10,000~200,000の範囲内であるのが好ましい。

【0018】

水添ポリブタジエンブロック(B3)としては、1,2-結合の含有量が45モル%以上であるポリブタジエンからなり、かつポリブタジエンの炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加された水添ポリブタジエンブロックが好ましい。水添ポリブタジエンブロック(B3)におけるビニル結合含有量が45モル%未満の場合には、樹脂組成物から得られる成形物の透明性が低下する傾向がある。また、ポリブタジエンの炭素-炭素二重結合の水素添加率が70%未満の場合、ブロック共重合体は、ポリプロピレン樹脂との相溶性が劣り、樹脂組成物から得られる成形物の透明性が低下する傾向がある。

【0019】

水添ポリブタジエンブロック(B3)の数平均分子量は特に制限されないが、10,000~200,000の範囲内であるのが好ましい。

【0020】

上記のブロック共重合体における各重合体ブロックの結合様式には特に制限はなく、線状、分岐状またはこれらの任意の組合せであってもよい。ブロック共重合体の分子構造としては、 $A-(B-A)_n$ 、 $(A-B)_n$ (ここで、Aはスチ

レン系重合体ブロック (A) を、B は水添共役ジエン系重合体ブロック (B) を表し、 n は 1 以上の整数である) 等が挙げられる。また、ブロック共重合体の水添前の分子構造は、ジビニルベンゼン、錫化合物またはシラン化合物等をカップリング剤とした星型 (例えば、 $(A-B)_m X$ 、ここで A および B は前記定義のとおりであり、 m は 2 以上の整数、 X はカップリング剤の残基を表す) であってもよい。

【0021】

ブロック共重合体としては、上記の各種の分子構造を有するものを単独で使用しても、例えばトリブロック型のものとジブロック型のものの混合物などのように異なる分子構造のものを 2 種以上併用してもよい。かかるブロック共重合体の数平均分子量は、30,000~300,000 の範囲内であるのが好ましい。

【0022】

本発明の気管内チューブのメインチューブは、上記のスチレン系エラストマーおよびポリプロピレン樹脂からなる樹脂組成物を押出成形して得られるチューブであって、25℃における押出方向の貯蔵弾性率 (MD) が $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ であり、かつ押出方向の貯蔵弾性率 (MD) と円周方向の貯蔵弾性率 (TD) との比 (MD/TD) が 1.3 以下であるチューブである。貯蔵弾性率は、一般的な動的粘弾性測定装置、例えばレオスペクトラー (レオロジ社) などを用いて測定することができる。押出方向の貯蔵弾性率が $5.0 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ より低い場合、メインチューブが柔軟になり過ぎてチューブを気管に挿入しにくくなり、 $8.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ より高い場合には、チューブが硬すぎて気管内に損傷が発生する可能性がある。押出方向の貯蔵弾性率としては、 $7.0 \times 10^7 \sim 4.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲内が好ましく、 $8.0 \times 10^7 \sim 2.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲内がより好ましい。

【0023】

また、押出方向の貯蔵弾性率 (MD) と円周方向の貯蔵弾性率 (TD) との比 (MD/TD) が 1.3 を超えると、メインチューブの耐キック性が悪化する。これは、チューブのキック発生メカニズムに起因しているものと推察される。以

下、この現象を図3を用いて説明する。湾曲させたチューブの長径側および短径側ではそれぞれ引張り応力および圧縮応力が働き、これらの応力はチューブの断面形状を潰す力に変わる（円形→楕円形）。チューブの湾曲の曲率を小さくするとチューブ断面を潰す力は大きくなり、最終的には完全に潰れ、キンクに至る。チューブ長径側および短径側に働く応力は、チューブの押出方向の弾性率（貯蔵弾性率：MD）が大きいほど高くなる。また、チューブ断面を潰す力に対抗するには、チューブ円周方向の弾性率（貯蔵弾性率：TD）が大きいほど有利である。したがって、理想的には、 $MD \ll TD$ であるほどチューブの耐キンク性は向上すると考えられる。しかしながら、スチレン系エラストマーとポリプロピレン樹脂とからなる樹脂組成物からなるチューブの場合、押出成形時に発生する分子配向の影響で、押出方向の弾性率（MD）が円周方向の弾性率（TD）を上回るのが一般的である。

【0024】

本発明においては、 MD/TD の値をより小さくし、耐キンク性に優れたチューブを得るために、ポリプロピレン樹脂とスチレン系エラストマーとの重量比を40/60～20/80の範囲内にするのが好ましく、35/65～25/75の範囲内にするのがより好ましい。また、 MD/TD の値は、1.2以下であるのが好ましく、1.1以下であるのがより好ましい。

【0025】

また、チューブを構成する樹脂組成物に、サクシオンカテーターなどを挿入する際の摺動性（操作性）を向上させるため、脂肪酸アミド系または脂肪酸モノグリセリド系の滑剤を0.05～0.5重量%含有させるのが好ましい。滑剤の量が、0.05重量%より少ない場合には、サクシオンカテーター挿入時の摺動性が向上しにくく、0.5重量%より多い場合には、滑剤がブリードアウトしてチューブ表面への印刷性に支障を来すことがある。滑剤の含有量としては、0.05～0.2重量%の範囲内がより好ましい。

【0026】

脂肪酸アミド系の滑剤としては、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、N-ステアリルラウリン酸アミド、N-ステア

リルステアリン酸アミド、N-ステアリルベヘン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-オレイルベヘン酸アミド、N-ラウリルエルカ酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスエルカ酸アミドなどが挙げられる。これらの中でも、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドが好ましく、オレイン酸アミドがより好ましい。また、脂肪酸モノグリセリド系の滑剤としては、ラウリン酸モノグリセリド、ミリスチン酸モノグリセリド、パルミチン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、ベヘン酸モノグリセリド等が挙げられ、これらの内でも、ステアリン酸モノグリセリドが好ましい。滑剤としては、脂肪酸アミド系または脂肪酸モノグリセリド系の滑剤のいずれを使用してもよく、また1種または2種以上の滑剤を用いることができる。

【0027】

本発明の気管内チューブのカフを構成する樹脂組成物は、スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン樹脂からなる。ポリオレフィン樹脂としては、オレフィンモノマーから製造される各種ポリオレフィン樹脂が使用でき、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高圧法エチレン- α -オレフィン共重合体等のポリエチレン樹脂、ホモポリプロピレン、エチレンとプロピレンのランダムコポリマー、エチレンブロックを含むブロックタイプポリプロピレン、プロピレンとエチレンとブテン-1とのターポリマー等のポリプロピレン樹脂などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。また、ブロー成形時のメルトテンションを上げるため、電子線照射などにより架橋構造を導入したポリオレフィン樹脂を使用するのが好ましい。

【0028】

上記のスチレン系エラストマーとしては、メインチューブにおいて好ましく使用されるブロック共重合体を用いるのが好ましい。また、メルトテンションを上げるため、ブロック共重合体を電子線照射による架橋方法、過酸化物等を用いた通常の架橋方法などにより架橋して使用することもできる。

【 0 0 2 9 】

本発明の気管内チューブのカフは、上記のスチレン系エラストマーおよびポリオレフィン樹脂からなり、 25°C における貯蔵弾性率が $5.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 以下であり、かつ 230°C におけるメルトテンション（溶融張力）が 1 g 以上である樹脂組成物をブロー成形して得られるカフである。貯蔵弾性率は、前記したレオスペクトラー（レオロジ社）を用いて測定した値である。貯蔵弾性率が $5.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ より高いと、カフが硬くなり過ぎて、通常、気管内で膨張させる圧力（ 25 cmHg ）では、萎んでいたカフが十分に膨張せず、気管内でのシール性が低下する。また、シールが充分になるまで膨張させたときには、カフ内圧により気管内部の毛細血管が圧迫され、組織の壊死を起こし易くなる。メルトテンションが 1 g より低い場合には、成形時、パリソンのドロダウンとブローアップ時のカフ破れが多発し成形が困難になる。メルトテンションは、 1.5 g 以上であるのが好ましい。

【 0 0 3 0 】

スチレン系エラストマーとポリオレフィン樹脂の配合割合は、上記の特性を満足する割合であれば特に制限されないが、スチレン系エラストマー：ポリオレフィン樹脂の重量比で $60 : 40 \sim 80 : 20$ の範囲内が好ましく、 $70 : 30 \sim 80 : 20$ の範囲内がより好ましい。

【 0 0 3 1 】

カフを構成する樹脂組成物には、カフを膨張させる際の膠着による片膨れを防止するため、タルク、炭酸カルシウム、マイカなどの無機フィラーまたはアクリル架橋ビーズ、ウレタン架橋ビーズ、スチレン架橋ビーズなどの有機架橋粒子を含有させるのが好ましい。無機フィラーまたは有機架橋粒子の含有量としては、 $5 \sim 20$ 重量%の範囲内が好ましく、 $5 \sim 10$ 重量%の範囲内がより好ましい。無機フィラーまたは有機架橋粒子の含有量が 5 重量%より少ない場合には、膠着防止効果が少なく、 20 重量%を越えると、カフ成形品の表面性が低下する。上記の無機フィラーおよび有機架橋粒子は、 1 種または 2 種以上を用いることができる。

【 0 0 3 2 】

また、上記のメインチューブまたはカフに使用される樹脂組成物には、その性能を損なわない範囲内で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤、結晶核剤等の各種添加剤を添加することができる。これらの添加剤の添加量は、通常、樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して 0. 0 1 ~ 5 重量部の範囲内である。また、上記の樹脂組成物には、その性能を損なわない範囲内で、鉱物油などの柔軟化剤を添加することもできる。柔軟化剤の添加量は、通常、樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して 1 0 0 重量部以下である。

【 0 0 3 3 】

また、上記の樹脂組成物には、発明の趣旨を損なわない範囲内であれば、例えば、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエン、水添スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水添スチレン-イソプレンランダム共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体またはこれらのアイオノマー、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等の他のポリマーを配合することができる。

【 0 0 3 4 】

本発明の気管内チューブは、例えば、上記した樹脂組成物を用いて押出成形によりメインチューブを作製し、チューブの内径が I S O 5 3 6 1 / 1 (T r a c h e a l T u b e - P a r t 1 : G e n e r a l R e q u i r e m e n t) に記載された寸法を満足するように切断し、患者挿入側をベベル角が $38 \pm 10^\circ$ となるように斜めにカットした後、熱成形などによりカット面の鈍化处理、チューブ湾曲処理を行うことにより製造することができる。また、カフを有する気管内チューブを製造する場合には、メインチューブを押出成形する際に、カフを膨張させるための空気流路であるサブルーメンをメインチューブに付与するのが一般的である。そして、ブロー成形によりカフを俵形状、ラグビーボール形状等の形状に成形し、上記メインチューブの患者挿入側に近い部分に接着する。通常、メインチューブのカフ接着部には、予め、カフが膨張できるようにサブルーメンと通じる切り欠きを入れておく。I S O 5 3 6 1 / 1 に記載された寸法範囲でテイルチューブをサブルーメンに接着し、テイルチューブの他端にはパイロットバルーン、逆流防止弁等を配備することにより、カフを有する気管内チューブが

得られる。上記の方法によって作製される気管内チューブの例の概略図を図 1（カフなし）および図 2（カフあり）に示す。

【0035】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。実施例または比較例で用いた樹脂、成形機、測定方法などは以下のとおりである。

樹脂 1：ポリプロピレン樹脂（ランダムタイプ、グラントポリマー製 F 3 2 7）

樹脂 2：ポリプロピレン樹脂（ホモタイプ、モンテル製 S D 6 1 3）

樹脂 3：ポリエチレン樹脂（低密度ポリエチレン、日本ポリケム製 H E 3 0）

樹脂 4：スチレン系エラストマー〔水添 S I S（水添スチレンーイソプレネースチレンブロック共重合体）、クラレ製ハイブラー H V S 7 1 2 5；数平均分子量 1 0 万、スチレン含量 2 0 %、水添率 9 0 %、ビニル結合含有量 5 5 %〕

押出機：φ 4 0 m m 単軸（大阪精機製）

押出ブロー成形機：φ 2 2 単軸（プラエンジ製）に図 4 の様な簡易系を設けた。

貯蔵弾性率測定：引張り型動的粘弾性装置（レオスペクトラー、レオロジ社）

条件（2 5℃、歪み率 0. 0 3 %）

耐キンク性評価：チューブを湾曲させ、キンクが発生しない最小半径を R ゲージで測定した。

メルトテンション：

キャピログラフ（島津製作所）のメルトテンション測定装置を用いて以下の方法により測定した。樹脂組成物をシリンダー内において 2 3 0℃で 4 分間予熱した後、ピストンによって 2 0 m m / m i n の速度でキャピラリー（φ 1 m m、L / D = 1 0）より吐出し、ストランドを 1 0 m / m i n の一定速度で引き取り、途中で滑車を介してストレスゲージにて荷重を読み取り記録し、測定開始後、荷重曲線が安定してから 2 0 秒間の読みの平均値をメルトテンションとした。

【0036】

実施例 1～3

ポリプロピレン樹脂（樹脂 1）とスチレン系エラストマー（樹脂 4）を表 1 に

示した割合で配合した樹脂組成物を、押出機（ $\phi 40\text{ mm}$ ）にて樹脂温度 200°C の条件で成形し、内径 $\phi 7\text{ mm}$ 、外径 $\phi 11\text{ mm}$ の気管内チューブを得た。得られたチューブの押出方向の貯蔵弾性率 MD、円周方向の貯蔵弾性率 TD、MD / TD および耐キंक性を表 1 に示す。

【0037】

比較例 1～4

ポリプロピレン樹脂（樹脂 1）とスチレン系エラストマー（樹脂 4）を表 1 に示した割合で配合した樹脂組成物を、押出機（ $\phi 40\text{ mm}$ ）にて樹脂温度 200°C の条件で成形し、内径 $\phi 7\text{ mm}$ 、外径 $\phi 11\text{ mm}$ の気管内チューブを得た。得られたチューブの押出方向の貯蔵弾性率 MD、円周方向の貯蔵弾性率 TD、MD / TD および耐キंक性を表 1 に示す。

【0038】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
樹脂 1 (重量%)	40	30	20	50	60	70	10
樹脂 4 (重量%)	60	70	80	50	40	30	90
MD (dyn/cm ²)	5.15×10^8	1.80×10^8	9.71×10^7	8.89×10^8	1.42×10^9	2.28×10^9	5.87×10^7
TD (dyne/cm ²)	4.41×10^8	1.63×10^8	7.93×10^7	6.06×10^8	9.23×10^8	8.84×10^8	4.41×10^7
MD / TD	1.17	1.10	1.22	1.47	1.54	2.58	1.33
耐キंक性 (曲率半径 mm)	32	30	35	50	53	62	45

【0039】

実施例 1～3 および比較例 1～4 の結果から、チューブの押出方向の貯蔵弾性率 (MD) が $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲内であり、MD / TD の値が 1.3 以下であるチューブは耐キंक性に優れていることがわかる。

【0040】

実施例 4～7

ポリプロピレン樹脂（樹脂 1）とスチレン系エラストマー（樹脂 4）を重量比

3 0 / 7 0 の割合で配合した樹脂組成物にステアリン酸モノグリセリドまたはオレイン酸アミドを表 2 に示した割合で添加し、押出機（ $\phi 40$ mm）にて樹脂温度 2 0 0 °C の条件で成形し、内径 $\phi 7$ mm、外径 $\phi 11$ mm の気管内チューブを得た。得られたチューブの内部にサクシジョンカテーテル（軟質塩化ビニル製）を挿入した時の操作性、チューブ外面への印刷性を評価した。得られた結果を表 2 に示す。

【0 0 4 1】

【表 2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
樹脂組成物 (重量%)	99.95	99.5	99.95	99.5
ステアリン酸モノグリセリド (重量%)	0.05	0.5		
オレイン酸アミド (重量%)			0.05	0.5
操作性	良好	良好	良好	良好
印刷性	○	○	○	○

・樹脂組成物：樹脂 1 / 樹脂 4 = 3 0 / 7 0（重量比）

・操作性：サクシジョンカテーテルをチューブに挿入し、抵抗感を評価した。

・印刷性：ポリプロ用インクをチューブ表面に塗り、乾燥後、セロテープ剥離試験。

○：剥離なし、×：剥離あり。

【0 0 4 2】

表 2 の結果から、ステアリン酸モノグリセリドまたはオレイン酸アミドを 0.05 ~ 0.5 重量% 添加したチューブは、サクシジョンカテーテルの操作性、チューブ表面への印刷性も良好であることがわかる。

【0 0 4 3】

実施例 8

ポリプロピレン樹脂（樹脂 2）とスチレン系エラストマー（樹脂 4）を重量比 2 5 / 7 5 の割合で配合した樹脂組成物を、図 4 に示す押出ブロー成形機を用い、俵形状カフ 1 3（図 5）に成形した。カフ径 1 4 は約 3 0 mm であり、肉厚は 3 0 ~ 1 0 0 μ m であった。樹脂組成物のメルトテンション、成形時のブロー成形性、貯蔵弾性率を表 3 に示す。また、該カフと実施例 4 で得られたチューブを

用いて気管内チューブを作製した。得られた気管内チューブをブタの気管に挿入し、カフを25 cmH₂Oの圧力で膨張させた際の気管シール性を評価した結果を表3に示す。

【0044】

実施例9

ポリプロピレン樹脂（樹脂2）、ポリエチレン樹脂（樹脂3）およびスチレン系エラストマー（樹脂4）を12.5/12.5/75の割合で配合した樹脂組成物を用いて実施例8と同様にしてカフおよび気管内チューブを作製し、評価した。結果を表3に示す。

【0045】

比較例5

ポリプロピレン樹脂（樹脂2）とスチレン系エラストマー（樹脂4）を重量比50/50の割合で配合した樹脂組成物を用いて実施例8と同様にしてカフおよび気管内チューブを作製し評価した。結果を表3に示す。

【0046】

比較例6

ポリプロピレン樹脂（樹脂1）とスチレン系エラストマー（樹脂4）を重量比25/75の割合で配合した樹脂組成物を用いて実施例8と同様にしてカフを作製しようとしたが、ブロー成形時にカフが破れ、良好なカフが得られなかった。結果を表3に示す。

【0047】

【表 3】

	実施例 8	実施例 9	比較例 5	比較例 6
樹脂 1 (重量%)				2 5
樹脂 2 (重量%)	2 5	1 2 . 5	5 0	
樹脂 3 (重量%)		1 2 . 5		
樹脂 4 (重量%)	7 5	7 5	5 0	7 5
メルトテンション (g)	1 . 8 6	2 . 4 3	2 . 2 1	0 . 8
ブロー成形性	○良好	○良好	○良好	×カフ破れ
貯蔵弾性率 (dyne/cm ²)	3.28×10^8	2.11×10^8	9.50×10^8	1.20×10^8
気管内シール性	○	○	×	

気管内シール性：各カフを配備した気管内チューブをブタ気管に挿入し、

2 5 c m H₂O の圧力で膨らませた際のシール性

○：良好

×：シール漏れあり

【0 0 4 8】

表 3 の結果から、貯蔵弾性率が $5.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 以下であり、メルトテンションが 1 g 以上である樹脂組成物を用いた実施例 8～9 のカフは、ブロー成形性が良好であり、また柔軟であるため、気管内において 2 5 c m H₂O の圧力で膨張させた際のシール性が良好であることが分かる。これに対して、貯蔵弾性率が $5.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ より大きい樹脂組成物を用いた比較例 5 では、ブロー成形性は良好であるが、得られたカフは硬い触感であり気管内で膨張させた際の気管シール性が不十分であり、またメルトテンションが 1 g より低い樹脂組成物を用いた比較例 6 では、ブロー成形時にカフが破れ、良好なカフが成形できないことが分かる。

【0 0 4 9】

実施例 1 0 ～ 1 1

ポリプロピレン樹脂（樹脂 2）とスチレン系エラストマー（樹脂 4）を重量比 2 5 / 7 5 の割合で配合した樹脂組成物にタルク（日本薬局方）を表 4 に示した割合で添加し、実施例 8 と同様にしてカフおよび気管内チューブを作製した。得られた気管内チューブのカフとメンチューブの膠着性とカフの表面性（外観）を評価した結果を表 4 に示す。

【0 0 5 0】

【表 4】

	実施例 1 0	実施例 1 1
樹脂組成物 (重量%)	9 5	8 0
タルク(重量%)	5	2 0
膠着性	○	○
表面性	○	○

樹脂組成物：樹脂 2 / 樹脂 4 = 2 5 / 7 5 (重量比)

膠着性：カフとメインチューブ間の膠着性を評価 ○膠着なし、×膠着有り

表面性：カフ表面性を目視評価 ○表面性良好、×表面性悪い

【0 0 5 1】

表 4 の結果から、樹脂組成物にタルクを 5 ～ 2 0 重量%添加した実施例 1 0 ～ 1 1 の気管内チューブのカフは、膠着防止性および表面性が良好になることが分かる。

【0 0 5 2】

【発明の効果】

本発明によれば、耐キンク性、撓動性および膠着防止性に優れる気管内チューブが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

気管内チューブ(カフなし)の概略図

【図 2】

気管内チューブ(カフあり)の概略図

【図 3】

チューブのキンク説明図

【図 4】

押出ブロー成形機

【図 5】

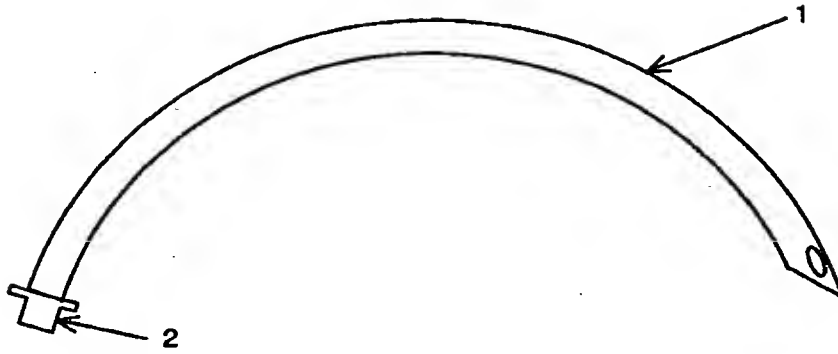
カフ形状

【符号の説明】

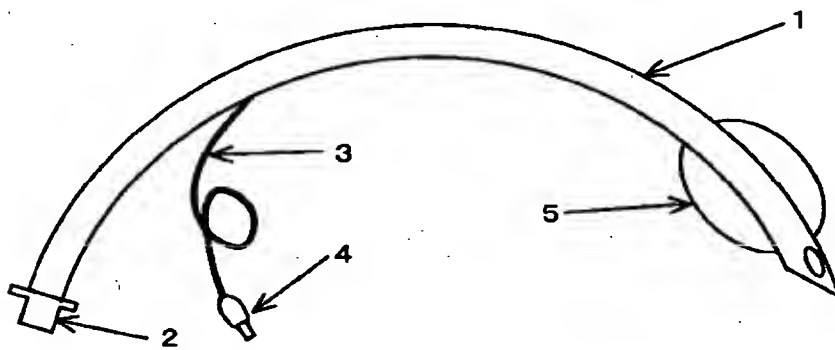
- 1 メインチューブ
- 2 コネクター
- 3 テイルチューブ
- 4 パイロットバルーン
- 5 カフ
- 6 チューブ長径側
- 7 チューブ短径側
- 8 $\phi 22$ 押出機
- 9 パリソン
- 10 割型
- 11 エアブロー
- 12 ダイス
- 13 俵形状カフ
- 14 カフ径

【書類名】 図面

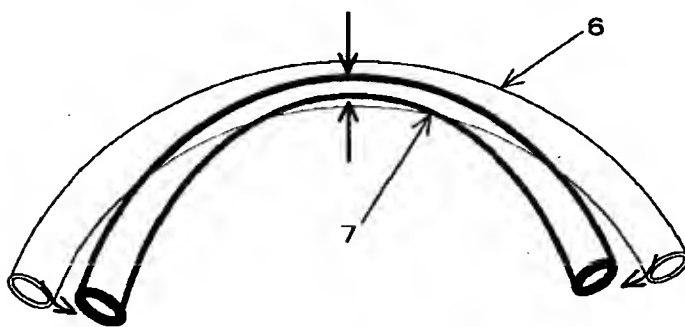
【図 1】



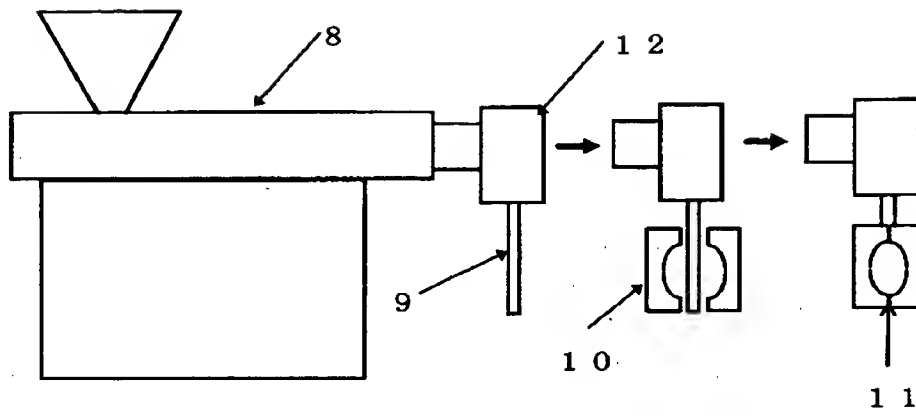
【図 2】



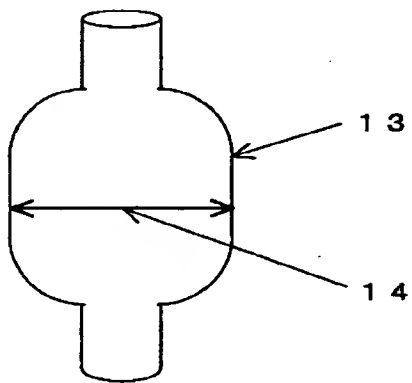
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐キンク性、摺動性および膠着防止性に優れる気管内チューブを提供すること。

【解決手段】 スチレン系エラストマーおよびポリプロピレン樹脂からなる樹脂組成物を押出成形して得られるチューブであって、25℃における押出方向の貯蔵弾性率(MD)が $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ であり、かつ押出方向の貯蔵弾性率(MD)と円周方向の貯蔵弾性率(TD)との比(MD/TD)が1.3以下であるチューブからなる気管内チューブ。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名 株式会社クラレ